

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-282823

(43) 公開日 平成7年(1995)10月27日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

H01M 8/02  
8/10

識別記号

E 9444-4K  
9444-4K

F I

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平6-73025

(22) 出願日 平成6年(1994)4月12日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 秋山 雅英

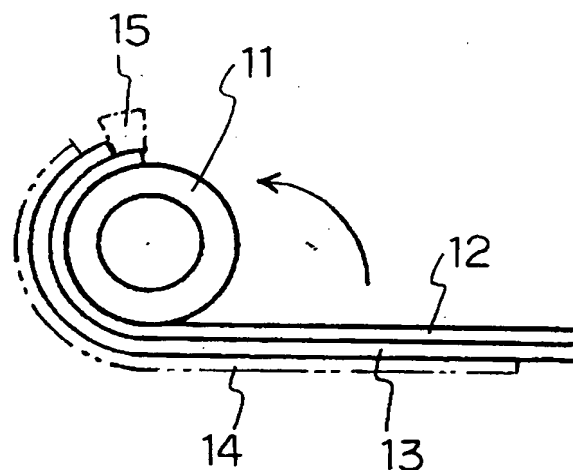
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 円筒型燃料電池セルの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 電気絶縁性円筒状基体の表面に、少なくとも空気極および固体電解質を具備してなる円筒型燃料電池セルを製造する方法であって、電気絶縁性の粉末から円筒状基体用成形体を作製する工程と、空気極形成用粉末および固体電解質形成用粉末によりそれぞれシート状成形体を作製する工程と、前記円筒状基体用成形体の表面に前記空気極および固体電解質のシート状成形体を巻き付けて積層して円筒型積層物を作製する工程と、該円筒型積層物を同時に焼成する工程とを具備することを特徴とする。

【効果】 従来と同等以上の性能を有する燃料電池セルの製造工程数を格段に削減できるとともに量産性を向上させることができる。また、それに伴い、製造コストを大幅に提言することができ、製品の低コスト化を図ることが出来る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】電気絶縁性円筒状基体の表面に、少なくとも空気極および固体電解質を具備してなる円筒型燃料電池セルを製造する方法であって、電気絶縁性の粉末により円筒状基体用成形体を作製する工程と、空気極形成用粉末および固体電解質形成用粉末によりそれぞれシート状成形体を作製する工程と、前記円筒状基体用成形体の表面に前記空気極用および固体電解質用シート状成形体を巻き付けて積層して円筒型積層物を作製する工程と、該円筒型積層物を同時に焼成する工程とを具備することを特徴とする円筒型燃料電池セルの製造方法。

【請求項2】電気絶縁性円筒状基体の表面に、少なくとも空気極および固体電解質を具備してなる円筒型燃料電池セルを製造する方法であって、円筒状基体形成用粉末、空気極形成用粉末および固体電解質形成用粉末によりそれぞれシート状成形体を作製する工程と、これらのシート状成形体を円筒状基体、空気極、固体電解質の順で積層した後に該積層物により円筒型積層物を作製する工程と、該円筒型積層物を同時に焼成する工程とを具備することを特徴とする円筒型燃料電池セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、円筒型の燃料電池セルを製造する方法の改良に関係する。

## 【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池セルは、その作動温度が900～1050℃と高温であるため、発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に、燃料電池には円筒型と平板型の2種類が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当り出力密度が高いという特長を有するが、実用化に際してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。

【0004】それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特長がある。両形状の固体電解質燃料電池セルとも、それぞれの特長を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0005】円筒型燃料電池の単セルは、図1に示すようにCaO安定化ZrO<sub>2</sub>からなる絶縁性の多孔質セラミックからなる円筒状基体1の外周にLaMnO<sub>3</sub>系材料からなる多孔性の空気極2が形成され、この表面に、例えばY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有の安定化ZrO<sub>2</sub>、固体電解質3が形成され、さらに多孔性のNi-ジルコニア(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有)などからなる燃料極4が略同心円状に形成される。また、セル間を接続するためのLaCrO<sub>3</sub>系材料などからなるインターコネクタ5が空気極2と接続し、固体電解質3を貫通し、燃料極4とは非接触の状態でセルの表面に露出している。燃料電池のモジュールは、上記構

成からなる複数の単セルがインターコネクタ5を介して接続され、発電は、空気極側に空気(酸素)を、燃料極側に燃料(水素)を流し900～1050℃の温度で行われる。

【0006】このような円筒状燃料電池セルは、例えば、絶縁性粉末を押出成形などの方法により円筒状に成形後、焼成することにより多孔質セラミックスからなる円筒状基体を作製した後、その基体の内周面や外周面にスラリーコートを繰り返して空気極、固体電解質あるいは燃料極を形成して焼成する方法、または前記円筒状基体の表面に、電気化学的蒸着法(EVD法)やプラズマ溶射法などにより空気極、固体電解質、燃料極を順次形成する方法などが知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、上記従来の製造方法によれば、各層の形成数が多く、且つ工程自体が複雑であるために製造に多大な時間を要し、また多種多様の製造設備が必要となるなどの問題があり製造コストも高く、量産化が難しいという問題があった。

## 【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者は上記問題点に対して検討を重ねた結果、電気絶縁性の円筒状基体用成形体の表面に少なくとも空気極および固体電解質を形成するシート状成形体を積層した積層物を作製し、この積層物を同時に焼成することにより非常に簡単なプロセスで、且つ少ない工程数で円筒型燃料電池セルが作製できることを見だし、本発明に至った。

【0009】即ち、本発明の円筒型燃料電池セルの製造方法は、電気絶縁性円筒状基体の表面に、少なくとも空気極および固体電解質を具備してなる円筒型燃料電池セルを製造する方法であって、電気絶縁性の粉末により円筒状基体用成形体を作製する工程と、空気極形成用粉末および固体電解質形成用粉末によりそれぞれシート状成形体を作製する工程と、前記円筒状基体用成形体の表面に前記空気極および固体電解質のシート状成形体を巻き付けて積層して円筒型積層物を作製する工程と、該円筒型積層物を同時に焼成する工程とを具備することを特徴とするものであり、また、他の方法として、電気絶縁体粉末、空気極形成用粉末および固体電解質形成用粉末によりそれぞれシート状成形体を作製する工程と、作製したシート状成形体を円筒状基体、空気極および固体電解質の順で積層した後に、該積層物を円筒型材などを用いて円筒型積層物を作製する工程と、該円筒型積層物を同時に焼成する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0010】以下、本発明を詳述する。本発明の第1の方法によれば、まず円筒状基体を形成する粉末を用いて円筒状基体用成形体(以下、円筒状成形体という場合もある。)を作製する。この円筒状成形体は、例えば、円筒状基体形成用の絶縁性セラミック粉末を押出成形や、

静水圧成形（ラバープレス）などにより円筒状に成形する。さらに他の方法としては、ドクターブレード法などにより円筒状基体形成用粉末をシート状に成形した後、そのシート状成形体を所定の円柱状支持体の表面に巻き付けて端部を合わせ接合することによっても円筒状成形体を作製することができる。この円筒状成形体の肉厚は1～3mmが適当である。

【0011】この円筒状基体を形成する絶縁性セラミック粉末としては $ZrO_2$ に $CaO$ を10～20モル%または $Y_2O_3$ を5～20モル%添加した材料の他、室温から1000℃までの熱膨張係数が $9 \sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ で、空気極材料や固体電解質材料とほぼ同様な温度で焼成可能なセラミック材料であれば、特に制限されるものでない。

【0012】次に、空気極を形成するシート状成形体および固体電解質を形成するシート状成形体を作製する。これらのシート状成形体は、押出成形、静水圧成形（ラバープレス）、ドクターブレード法により作製される。

【0013】この空気極形成用粉末は $LaMnO_3$ 系組成物からなり、具体的には、 $La$ の15～40%を $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ などのアルカリ土類元素や $Y$ および希土類元素などにより置換した公知の $LaMnO_3$ 系組成物などが使用可能である。この場合、成形前の粉末は、前記金属酸化物を所定の割合で混合したものを仮焼してなる $LaMnO_3$ 系化合物粉末であることが望ましい。また、固体電解質形成用粉末としては、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ などの安定化材を5～20モル%の割合で固溶させた安定化 $ZrO_2$ 粉末、あるいは $Zr$ の一部を $Ce$ で置換した $ZrO_2$ 粉末が用いられる。

【0014】空気極用シート状成形体の厚みは50～3000 $\mu m$ 、固体電解質用シート状成形体の厚みは10～300 $\mu m$ が適当である。また、肉厚の空気極を形成する場合には100～300 $\mu m$ のシート状成形体を複数重ねてもよい。

【0015】次に、積層物の具体的な作製方法について述べる。図2に示すように円筒状基体となる円筒状成形体11の表面に、空気極用シート状成形体12、固体電解質用シート状成形体13を順次巻き付けて積層圧着する。積層圧着は、円筒状成形体11とシート状成形体12との間およびシート状成形体12と13の間に所望により水やセルロース、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂の溶液や有機溶媒などを接着材として介在させて接着し、ローラ等で機械的に圧着させることが望ましい。

【0016】そして、上記のようにして得られた円筒状成形体11とこれに積層されたシート状成形体12、13との積層物を同時に焼成する。具体的には大気中で1300～1600℃で3～15時間程度焼成し固体電解質が相対密度96%以上の緻密質になるように焼成する。なお、円筒状基体、空気極は相対密度が60～75%程度であれば充分である。

【0017】燃料電池セルを作製する場合、上記のようにして得られた円筒状基体と空気極と固体電解質との円筒型の一体焼結物の固体電解質の表面にインターコネクタや燃料極を形成する粉末からなるスラリーをスクリーン印刷などにより塗布するか、あるいはそれらの形成用粉末によりドクターブレード法などによりシート状成形体を作製してこれを円筒型の一体焼結体の固体電解質の表面に積層圧着した後、酸化性雰囲気中で1200～1400℃で2～5時間焼成して燃料極を形成することにより形成することができる。

【0018】その他、円筒状基体、空気極、固体電解質に加え、燃料極やインターコネクタを同時に焼成することもできる。その場合には、燃料極を形成するシート状成形体またはインターコネクタを形成するシート状成形体を空気極用シート状成形体を作製するのと同様な方法により作製する。その時に燃料極用シート状成形体を形成するための粉末としては、 $Y_2O_3$ を含有する $ZrO_2$ 粉末と $Ni$ 粉末あるいは $NiO$ 粉末との混合物が好適である。一方、インターコネクタ用シート状成形体を形成する粉末としては、公知の $LaCrO_3$ 系組成物が用いられる他、特願平5-271884号、特願平6-27806号にて提案されるようなペロブスカイト型組成に対して過剰に周期律表第2a族や第3a族元素を含有する $LaCrO_3$ 系組成物も用いることができる。

【0019】そして、燃料極用シート状成形体14を図2に示すように固体電解質用シート状成形体13の表面に、あるいはインターコネクタ用シート状成形体15を図2に示すように空気極用シート状成形体12の表面に接着する。接着方法としては、あらかじめシート状成形体12または13の表面の所定箇所に燃料極用シート状成形体14あるいはインターコネクタ用シート状成形体15を接着した後、それを円筒状成形体11に巻き付けるか、あるいは固体電解質用シート状成形体13や空気極用シート状成形体12を巻き付けた後接着することも可能である。

【0020】そして、上記のようにして作製した円筒型積層物を1300～1500℃の酸化性雰囲気中で焼成することにより、円筒状基体、空気極、固体電解質、燃料極および/またはインターコネクタを同時に焼結させることができる。この場合、燃料極の相対密度が80～100%、インターコネクタは相対密度96%以上になるように制御することが必要である。

【0021】なお、インターコネクタ用シート状成形体の接着位置としては、図2に示したように、円筒体の長手方向に接着するのが一般的であるが、他の形態として図3に示すような場合もある。即ち、図3から明らかなように、円筒状基体となる円筒状成形体11表面に、空気極用シート状成形体12と固体電解質用シート状成形体13を接着し、場合によってはさらにその上に燃料極形成用シート状成形体14を設置し単セルと成るべき要

素を円筒状成形体11に一定の間隔をおいて形成する。そして、円筒体のその単セル間で空気極用シート状成形体の端面と燃料極の端面とをインターコネクタ用シート状成形体15で接合する。この場合、単一のセル内で空気極と燃料極が接触しないようにすることが必要であり、例えば図3に示すように空気極用シート状成形体12の一端面を固体電解質用シート状成形体により完全に覆うように配置すればよい。

【0022】次に、本発明の製造方法における第2の方法について説明する。この方法によれば、まず、絶縁性の円筒状基体を形成する粉末、固体電解質形成用粉末、空気極形成用粉末により周知の押出法、ドクターブレード法などによりそれぞれシート状成形体を作製する。その後、そのシート状成形体を所定の位置関係になるように円筒状基体、空気極、固体電解質の順で積層圧着して積層物を得る。この時の積層圧着は、前述したように所定の接着剤などを用いるのがよい。

【0023】そして、このようにして得られた積層物により円筒型積層物を作製する。具体的には図4に示すように任意の円筒状支持体16を成形用治具として用い、この表面に円筒状基体用シート状成形体17、空気極用シート状成形体18と固体電解質用シート状成形体19との積層物を、円筒状基体用シート状成形体17、空気極用シート状成形体18、固体電解質用シート状成形体19のそれぞれの端部同士が当接するか、あるいは端部がわずかに重ね合うように巻き付け固定し円筒型積層物を作製する。その後、上記円筒型積層物から円筒状支持体16を抜き取り、円筒型積層物を得る。

【0024】上記のようにして得られた円筒型積層物を前述と同様な条件、即ち、大気などの酸化性雰囲気中で1300～1600℃で3～15時間程度焼成することにより円筒状基体、空気極および固体電解質とを同時焼成によって形成することができる。

【0025】さらに、上記第2の方法においても、上記空気極および固体電解質に加え、燃料極および／またはインターコネクタを同時に焼成することができる。その場合には、図4に示すように、燃料極形成用粉末あるいはインターコネクタ形成用粉末を用いて押出成形やドクターブレード法により燃料極用シート状成形体20、インターコネクタ用シート状成形体21を作製した後、それをシート状の円筒状基体、空気極、固体電解質の各成形体とともに所定の箇所に積層して積層物を得る。そしてその積層物を用いて前述したようにして円筒型積層物を作製した後、大気などの酸化性雰囲気中で1300～1600℃で3～15時間程度焼成することにより円筒状基体、空気極、固体電解質、燃料極および／またはインターコネクタを同時に焼成し形成することができる。

【0026】また、第2の方法は、図3で説明したような構造からなる燃料電池の製造に対してももちろん適用することは可能である。

【0027】なお、これまで述べてきた燃料電池セルは、円筒状基体外周に空気極、固体電解質および燃料極が順次積層された単セルからなるものであるが、本発明の製造方法は、図1乃至図3に示されるような基本的な構造に対して、円筒状基体外周に燃料極、固体電解質および空気極を順次積層した構造からなる燃料電池セルに対しても適用できる。この場合、インターコネクタは燃料極と固体電解質に接するが、空気極には接しないように設置される。

【0028】本発明によれば、上記の方法において焼成工程を極力削減することがよく、特に円筒状基体、空気極、固体電解質、燃料極およびインターコネクタを同時に焼成するのが、製造工程を大幅に削減できることから特に望ましい。

【0029】

【作用】本発明によれば、空気極を押出成形法などによる円筒状成形体、あるいはドクターブレード法などによりシート状成形体となし、また固体電解質をドクターブレード法などによりシート状成形体となし、これらを電気絶縁性の円筒状基体用成形体とともに積層して円筒状の積層成形体を作製して、これを同時焼成することにより、各層を個別に焼成する必要がなく、燃料電池セルの製造工程を大幅に削減することができる。しかも、かかる方法によれば、ドクターブレード法や押し出し成形法などの周知の方法により、格別に複雑な成形装置などを使用することなく容易に作製することができる。また、かかる発明に基づき、燃料極やインターコネクタをも同時に焼成することができる。

【0030】従って、燃料電池セルの製造における工程数を格段に削減することができるとともに量産性を高めることができることから、燃料電池の製造コストを大幅に低減することができ、製品のローコスト化を図ることができる。

【0031】

【実施例】

実施例1

円筒状基体を形成する粉末として市販の15モル%CaOを添加したCaO安定化ZrO<sub>2</sub>粉末を準備した。空気極を形成する粉末としてはLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>の粉末をLa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>となるように秤量混合した後に1500℃で3時間仮焼し粉碎して固溶体粉末を得た。また、固体電解質を形成する粉末としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を10モル%の割合で含有する市販の共沈法により作製したY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ZrO<sub>2</sub>粉末を準備した。さらに、燃料極を形成する粉末としてNiO粉末とZrO<sub>2</sub>(10モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有)粉末を重量比で70:30の割合で混合したものを、またインターコネクタを形成する粉末としてLa<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>からなる化合物粉末を準備した。

【0032】まず、上記CaO安定化ZrO<sub>2</sub>粉末にバ

インダーを添加し押出成形法により外径18mm、内径13mmの円筒状基体用成形体を得た。次に、上記 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末にバインダーを添加し、押出成形法により厚み2mmの空気極用シート状成形体を作製した。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ 粉末、 $\text{NiO}-\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 含有)混合粉末および $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ 粉末をそれぞれ水を溶媒としてスラリーを作製し、ドクターブレード法によりそれぞれ厚み200 $\mu\text{m}$ の固体電解質用シート状成形体と、厚み50 $\mu\text{m}$ の $\text{NiO}/\text{ZrO}_2$ および $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ のシートをそれぞれ作製した。

【0033】その後、 $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ 円筒状成形体表面にアクリル樹脂からなる接着剤を介在させながら、空気極用シート状成形体、固体電解質用シート状成形体、燃料極用シート状成形体、インターコネクタ用シート状成形体を図2のようにして接着させ円筒型積層物に作製した。そして、その円筒型積層物を1500℃で5時間で焼成を行った。

【0034】その結果、相対密度が68%の円筒状基体と、相対密度70%の空気極と、相対密度が99%の固体電解質、相対密度が95%の燃料極、相対密度が98%のインターコネクタを有する燃料電池セルを作製することができた。

【0035】この様にして得られた燃料電池セルの内側に酸素ガスを外側に水素ガスを流し1000℃で発電試験を行った結果、0.31W/cm<sup>2</sup>の出力密度を得た。

#### 【0036】実施例2

実施例1の $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ 粉末にバインダーを添加し、押出成形法により厚み3mmの円筒状基体用シート状成形体を作製した。図3に示すように円筒状基体用シート状成形体上に実施例1で作製した空気極用シート状成形体、固体電解質用シート状成形体を接着し、さらに空気極と接するようにインターコネクタ用シート状成形体を、また固体電解質用シート状成形体に接するように燃料極用シート状成形体を接着して積層物を作製した。これを成形用治具としてステンレス円筒管に巻き付け円筒状基体と空気極とのシート状成形体の両端面が接するようにそれぞれ接着し円筒型積層物を作製した。

【0037】これを、1500℃で5時間焼成を行った結果、円筒状基体および空気極の相対密度はそれぞれ67%および71%であった。また、固体電解質およびインターコネクタの相対密度はそれぞれ99%および99%で緻密質であった。この様にして得られた燃料電池セルの内側に酸素ガスを外側に水素ガスを流し1000℃で発電試験を行った結果、0.28W/cm<sup>2</sup>の出力密度が得られた。

#### 【0038】実施例3

実施例1に示した $\text{CaO}$ 安定化 $\text{ZrO}_2$ の円筒状の成形体を用い、同様に実施例1で作製した燃料極用シート状成形体を積層した固体電解質用シート状成形体を幅30mmのシートに切断し、図4のように円筒状成形体に両端が接するように巻き付け積層物を作製した。この際、この積層物の間隔を10mmとし、さらに相接する積層物間においてインターコネクタ用シート状成形体の一端を空気極用シート状成形体に、他端を隣接する積層物の燃料極用シート状成形体に接するように巻き付け圧着した。この際、空気極とインターコネクタの間に $\text{Al}_2\text{O}_3$ を塗布し絶縁体を構成した。

【0039】このようにして作製した積層物を1520℃で4時間大気中で焼成した。その結果、円筒状基体および空気極の相対密度はそれぞれ69%および71%であった。また、固体電解質、燃料極およびインターコネクタの相対密度はそれぞれ99%、90%および99%で緻密質であった。この様にして得られた燃料電池セルの内側に酸素ガスを外側に水素ガスを流し1000℃で発電試験を行った結果、0.33W/cm<sup>2</sup>の出力密度を示した。

#### 【0040】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、従来と同等以上の性能を有する燃料電池セルの製造工程数を格段に削減できるとともに量産性を向上させることができる。また、それに伴い、製造コストを大幅に提言することができ、製品の低コスト化を図ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型燃料電池セルの構造を示す図である。

【図2】本発明における製造方法の一例を説明するための図である。

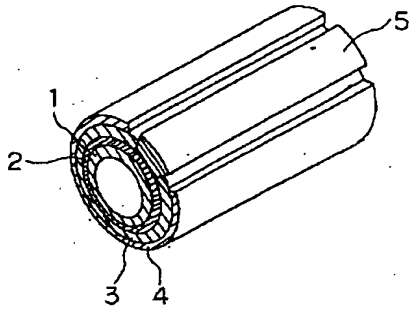
【図3】本発明における製造方法の他の例を説明するための図である。

【図4】本発明における製造方法のさらに他の例を説明するための図である。

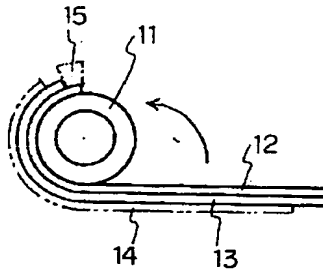
#### 【符号の説明】

- 1 円筒状基体
- 2 空気極
- 3 固体電解質
- 4 燃料極
- 5 インターコネクタ
- 11, 円筒状成形体
- 12, 18 空気極用シート状成形体
- 13, 19 固体電解質用シート状成形体
- 14, 20 燃料極用シート状成形体
- 15, 21 インターコネクタ用シート状成形体
- 17 円筒状基体用シート状成形体

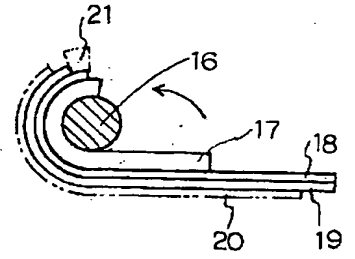
【図 1】



【図 2】



【図 4】



【図 3】

